

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-291684

(43)Date of publication of application : 19.10.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14

(21)Application number : 2001-053530

(71)Applicant : LUCENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 28.02.2001

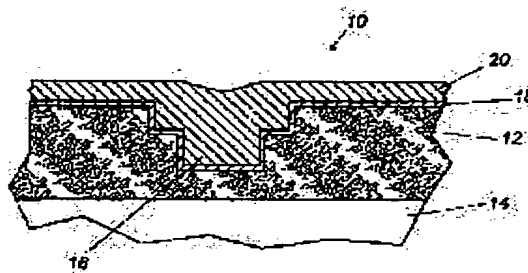
(72)Inventor : MERCHANT SAILESH M  
SUDAANSHU MISURA  
ROY PRADIP K

(30)Priority

Priority number : 2000 515730 Priority date : 29.02.2000 Priority country : US

**(54) CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING COMPOSITION AND METAL LAYER POLISHING METHOD USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-speed, highly accurate polishing method.**SOLUTION:** The chemical mechanical polishing composition comprises multiple abrasive particles, triazole or a derivative thereof of in a quantity which is effective for corrosion proof property, ferricyanide salt oxidizing agent of such a quantity as effective for oxidation, and water, and has a pH range of 1-6. The polishing method for polishing a metallization layer on a semiconductor wafer comprises a step for removing at least a part of the metallization layer by polishing it, using that composition.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-291684  
(P2001-291684A)

(43) 公開日 平成13年10月19日 (2001. 10. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
			5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-53530(P2001-53530)  
(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001. 2. 28)  
(31) 優先権主張番号 0 9 / 5 1 5 7 3 0  
(32) 優先日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596092698  
ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レーテッド  
アメリカ合衆国, 07974-0636 ニュージ  
ャーシイ, マレイ ヒル, マウンテン ア  
ヴェニュー 600  
(72) 発明者 サイレッシュ マンシン マーチャント  
アメリカ合衆国 32835 フロリダ, オー  
ランド, ヴァインランド オークス プウ  
ルヴァード 8214  
(74) 代理人 100064447  
弁理士 岡部 正夫 (外11名)

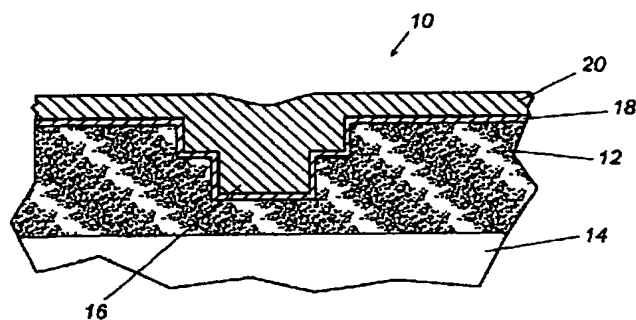
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨組成物および該組成物を使用する金属層研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 高速かつ高精度の研磨方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、化学機械研磨組成物および研磨方法に関するものであり、多数の研磨粒子、防蝕有効量のトリアゾールまたはトリアゾール誘導体、酸化有効量のフェリシアン化物塩酸化剤、および水からなり、約1～約6のpHを持つ化学機械研磨組成物、および該組成物を用いて金属化層を研磨することにより、金属化層の少なくとも1部を除去する工程からなる半導体ウエハ上の金属化層の研磨方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多数の研磨粒子と、防蝕有効量のトリアゾールと、またはトリアゾール誘導体と、酸化有効量のフェリシアン化物塩酸化剤と、水とからなり、約 1～約 6 の pH を持つ化学機械平面化研磨組成物。

【請求項 2】 前記トリアゾール、またはトリアゾール誘導体は、ベンゾトリアゾール (BTA) である請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 3】 前記フェリシアン化物塩はフェリシアン化カリウムである請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 4】 約 3～約 5 の pH を持つ請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 5】 前記防蝕有効量のトリアゾール、またはトリアゾール誘導体の量は、約 0.05～約 2M である、請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 6】 前記酸化有効量のフェリシアン化物塩の量は約 0.05～約 2M である、請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 7】 前記研磨粒子はアルミナ粒子である請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 8】 前記研磨粒子はシリカ粒子である請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 9】 さらに、緩衝剤を含む請求項 1 に記載の研磨組成物。

【請求項 10】 多数の研磨粒子と、約 0.05～約 2M のベンゾトリアゾール (BTA) と、約 0.05～約 2M のフェリシアン化カリウムと、水とからなり、約 3～約 5 の pH を持つ化学機械平面化研磨スラリー。

【請求項 11】 多数の研磨粒子と、防蝕有効量のトリアゾール、またはトリアゾール誘導体と、酸化有効量のフェリシアン化物塩酸化剤と、水とからなり、約 1～約 6 の pH を持つ化学機械研磨組成物を用いて金属化層を研磨することにより前記金属化層の少なくとも一部を除去する工程からなる半導体ウエハ上の金属化層の研磨方法。

【請求項 12】 前記金属化層は銅からなる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 前記トリアゾール、またはトリアゾール誘導体はベンゾトリアゾール (BTA) である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】 前記フェリシアン化物塩はフェリシアン化カリウムである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】 前記 pH は約 3～約 5 である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】 前記防蝕有効量のトリアゾール、またはトリアゾール誘導体の量は、約 0.05～約 2M である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 17】 前記酸化有効量のフェリシアン化物塩の量は約 0.05～約 2M である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】 前記研磨粒子はアルミナ粒子である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 19】 前記研磨粒子はシリカ粒子である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 20】 前記研磨組成物はさらに、緩衝剤を含む請求項 11 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハの化学機械平面化 (CMP) に関するものであり、特に、半導体ウエハ上の銅層のような金属層を研磨するための CMP 研磨スラリーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路は、シリコンまたはカリウム砒素ウエハのような基板上に層をパターン化することにより、基板上に化学的および物理的に集積されている。特に、半導体は、誘電体フィルムの別個の層の中にタングステンまたは銅配線または金属化を施すことにより多層構造を形成して作られる。金属化は、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)、チタン (Ti)、または窒化チタン (TiN) からなる薄いライナーフィルムにより誘電体フィルムに接着される。この金属化層およびライナーフィルムはパターン化した誘電体フィルム上に沈着され、次いで典型的には化学-機械平面化 (CMP) により研磨されて誘電体層が露出する。

【0003】化学機械平面化 (CMP) 方法は、半導体製造工業において周知の技術である。典型的な CMP 方法において、研磨される半導体材料の表面は、研磨パッドが所定の角速度で回転している間、所定の圧力で研磨パッドに対して保持されている。ウエハも回転することができる。研磨スラリーが研磨パッドと研磨される半導体材料面との間の界面に供給される。研磨スラリーは、特定の pH で酸化により半導体材料の表面を化学的に変化させるための酸化剤の水溶液である。さらに、機械的研磨のためのアルミナ、シリカまたはセリア粒子のような研磨粒子も研磨スラリー中に含有される。従って、典型的 CMP 方法は、酸化剤を使用する金属層の化学的変化、研磨粒子を使用する金属層の機械的研磨、およびウエハ表面上の研磨パッドにより生じる摩擦力を含む。

【0004】化学機械研磨の一つの問題は、金属化層 (たとえば銅またはタングステン) は、その下にあるライナーフィルムとは一般に異なった速度で研磨されるので不均一な平面化が生じることである。この不均一な平面化は、一般に過研磨 (凹み形成: dishing) および誘電体摩蝕の形で起こる。このことは、研磨される金属層が銅であるとき特に当てはまる。なぜなら、銅は典型的に軟かくライナーフィルム中に使用される金属 (たとえばタンタルおよび窒化タンタル) よりも速い速度で研磨されるからである。速い銅研磨速度は過研磨をもたらすので、ラインおよびパイア (via) における銅除去速度

を低下させるために、ベンゾトリアゾール（BTA）のような防蝕剤を研磨スラリーに含有させることができる。しかしながらスラリー中の防蝕剤の存在はまた、平坦化速度の低下および低速の集積回路の製造速度の低下をまねく。

【0005】防蝕剤の存在によって生じる低速化を克服し、従って銅研磨速度を高める一つの方法は、化学機械平面化における機械的研磨パラメーター（たとえばキャリア回転、プレート回速、降下力、背力）を変えることであった。しかしながら、機械的手段による研磨速度の増大は、操作の制御を困難にする。その結果、研磨速度は増大するが、研磨面は所望水準の平面度を有しない。特に、機械的除去速度が化学的除去速度を不利なことに上回り、平面でない研磨面が生じる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】当業界でよく理解されているように、集積回路の製造における平面層の形成は、このような集積回路の操作にとって本質的なことである。従って集積回路用銅層のような金属層の研磨方法の技術において、凹み形成または誘電摩蝕を生じることなく、良好な平面化の行われる必要がある。さらに、該技術において、金属層の平面化に不利に作用しない金属CMP研磨、そして特に銅CMP研磨の速度を高める必要がある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、制限された凹み形成および誘電体摩蝕で金属層、特に銅層の良好な平面化を作製する化学機械平面化（CMP）研磨組成物を提供することである。さらに、本発明のCMP研磨組成物は容易に制御できる速い速度で金属層を研磨する。従って、本発明は従来法よりも速い速度で良好な品質の集積回路を製造する。

【0008】本発明のCMP研磨組成物は約1～約6のpHでトリアゾールまたはトリアゾール誘電体とフェリシアン化物塩との組み合わせを提供し、上記の利益をもたらす。特に、本発明の組成物は多数の研磨粒子、トリアゾールまたはトリアゾール誘電体、フェリシアン化物塩酸化剤および水を含む、約3～約5のpHを持つ。本発明において使用する研磨剤粒子はアルミナ、シリカ、またはセリア粒子、またはCMP研磨に適したその他の粒子である。トリアゾールまたはトリアゾール誘電体は、好ましくはベンゾトリアゾール（BTA）であり、防蝕効果量で好ましくは0.05～2Mで存在する。フェリシアン化物塩酸化剤は、（好ましくはフェリシアン化カリウム（ $K_3Fe(CN)_6$ ）であり、酸化有効量、（好ましくは0.05～2M）で存在する。約1～約6、好ましくは約3～5のpHは、単に上記成分を添加することにより作ることができ、または所望のpHを得るために組成物に緩衝剤を添加することができる。

【0009】本発明の組成物に加えて、本発明は半導体

基板上の金属化層の研磨方法を含む。特にこの方法は、上述したCMP研磨組成物を使用して金属化層を研磨することにより半導体ウェハ上の金属化層の少なくとも一部を除去することからなる。好ましくは、本発明により研磨される金属層は銅からなる。

【0010】本発明の上記およびその他の特徴および利点は、本発明の好ましいおよび別の実施形態を記載する以下の詳しい説明および図面を考慮することで、当業者にとって一層容易に明らかになるであろう。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】図面および以下の詳しい説明において、本発明を実施できるように好ましい実施形態を詳述する。これらの特に好ましい実施形態を参照して本発明を説明するが、本発明は、これらの好ましい実施形態に限定されないことが理解されるべきである。しかしながら、これに反して、以下の詳しい説明および添付図面を考慮すれば本発明は多数の別法、変形および均等物を包含することが明らかとなるであろう。図面において全体を通じて同じ数字は同じ要素を意味する。

【0012】本発明のCMP研磨スラリーは、約3～約5 pHの防蝕剤としてのトリアゾールまたはトリアゾール誘電体と、酸化剤としてのフェリシアン化物塩との組み合わせからなる。これらの成分の組み合わせが良好な平面化を伴い高速で金属を研磨する研磨スラリー組成物を与えることを見いだした。特に、これらの成分の組み合わせは、制限された凹み形成で、たとえば約1, 000～約5, 000 Å/分の速度で銅を研磨する研磨スラリー組成物を与える。

【0013】本発明の組成物において、トリアゾールまたはトリアゾール誘電体は、好ましくは非置換か、または置換された1, 2, 3-トリアゾールまたは1, 2, 4-トリアゾールであり、さらに好ましくは、ベンゾトリアゾール（BTA）である。トリアゾールまたはトリアゾール誘電体は、防蝕効果量で組成物中に存在する。好ましくは、トリアゾールまたはトリアゾール誘電体は約0.05～約2M、好ましくは約0.1～約1Mの量で存在する。

【0014】本発明の組成物中で使用するフェリシアン化物塩は好ましくはフェリシアン化カリウム（ $K_3Fe(CN)_6$ ）であり、酸化有効量で存在する。フェリシアン化物塩は水和された形、または無水物の形で供給することができる。好ましくは、フェリシアン化物塩は約0.05～約2M、さらに好ましくは約0.1～約1Mの量で存在する。

【0015】フェリシアン化物塩の外に、本発明の組成物は、追加の酸化剤を含むことができる。CMP研磨に関して当業界で公知の適当な任意の酸化剤を本発明のフェリシアン化物塩酸化剤と共に使用することができる。追加の酸化剤の例は、 $H_2O_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $KMnO_4$ 、 $KIO_3$ 、 $K_3Fe(C$

N) 6、Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、および過硫酸アンモニウムおよび硝酸アンモニウム (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) のようなアンモニウム塩であるが、これらに限定されるものではない。特に、金属化層の所望の平面化のために、必要ならば NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (強酸と弱塩基の塩) を使用してスラリー組成物の研磨速度を減少させることができる。酸化剤は、適当な任意の溶剤に溶解することができる。たとえば、水およびアルコールのような通常の溶剤を本発明で使用する  
ことができる。当業者にとって明らかなように、研磨ス  
ラリー中の酸化剤の濃度は、たとえば除去すべき材料、  
所望の除去速度などによって変わる。好ましくは、追加  
の酸化剤は、0 ~ 約 2 M、さらに好ましくは 0 ~ 約 1 M  
の量で存在する。

【0016】上記成分は、好ましくは水および研磨粒子  
からなる水性研磨スラリーに供給される。さらに、本発  
明の組成物は、添加剤などを含有する水性相中に分散さ  
れた錯化剤を含有する有機相を含む乳化物の形をとるこ  
とができる。

【0017】本発明において使用する研磨粒子は、アル  
ミナ、シリカ、セリア、チタニア、ゲルマニアまたはジ  
ルコニア、または CMP 法で金属層を研磨するために使  
用するのに適しているその他の任意の粒子である。さら  
に、本発明は、これらの粒子の組み合わせも包含するこ  
とができる。好ましくは、本発明は約 5 ~ 約 30 重量  
%、さらに好ましくは約 10 ~ 約 25 重量%の量で研磨  
粒子を含有する。研磨粒子は好ましくは約 50 ~ 約 30  
0 nm、さらに好ましくは、約 80 ~ 約 180 nm の平  
均粒径を持つ。

【0018】本発明の組成物は、約 1 ~ 約 6、さらに好  
ましくは約 3 ~ 約 5 の pH を持つ。所望の pH は、フェ  
リシアン化物塩および場合により追加の酸化剤を使用す  
ることにより簡単に作ることができるが、本発明の組成  
物は所望の pH を作るために緩衝剤を含有することもで  
きる。たとえば、酢酸カリウム、酢酸、水酸化アンモニ  
ウム、水酸化カリウム、アミン、硝酸、リン酸、フッ化  
水素酸、塩酸、硫酸、有機酸などを本発明で使用する  
所望の pH を得ることができる。さらに、本発明の組成物  
は、スラリーのアグロメレーションを防止するために、  
スラリーに添加することのできる表面活性剤のようなそ  
他の添加剤を含有することができる。

【0019】本発明によれば、組成物中の化学成分の量  
を制御することにより金属研磨速度を制御することがで  
きる。たとえば、研磨速度はフェリシアン化物イオン濃  
度を高めたときに増大する傾向があり、硝酸アンモニウ  
ムまたは BTA 濃度を高めたときに減少する傾向があ  
る。従って、研磨速度は、研磨される金属表面に適用さ  
れるときに、これらの成分の組成物中の濃度を変えるこ  
とによってその場 (in situ) で制御することができる。

さらに、金属除去速度は典型的にスラリー組成物の pH  
に依存するので、pH を変え、従って研磨速度を変える

ために緩衝剤の存在を利用することができる。従って、  
研磨速度は制御することができるので、本発明によれば  
過研磨の量を減少させることができる。

【0020】図 1 は、本発明により CMP 研磨にかける  
ことのできる予備成形された未研磨の半導体構造物 10  
を示す。一般に、半導体構造物 10 を作るために、シリ  
コンまたはゲルマニウム砒素ウエハのような半導体基板  
またはウエハ 14 上に誘電体層 12 が沈着され、平面化  
される。誘電体層 12 は、典型的に二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>)、  
ホウ素リンシリケートガラス (BPSG)、またはリンシリ  
ケートガラス (PSG) を含む。誘電体層 12 の表面を平面  
化した後、原型デザインに従いエッチングして、その中  
に一連の溝 (ライン) および孔 (パイア) を形成する。  
たとえば図 1 は溝 16 を示している。その後、タンタル  
(Ta)、および窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N)、またはチタン (Ti)、  
および窒化チタン (TiN) の薄いライナーフィルム 18 を、  
溝および孔を含む誘電体層のエッチング面の上に形成  
する。次に銅またはタングステンのような金属をライ  
ナーフィルムの上に重ねて溝および孔を充填する金属  
化層 20 を形成する。好ましくはライナーフィルム 18  
は Ta/Ta<sub>2</sub>N 層であり、金属化層 20 は銅である。

【0021】半導体構造物 10 を形成した後、金属化層  
20 および溝、または孔の外側にあるライナーフィルム  
18 の部分が CMP 研磨によって誘電体表面から除去さ  
れてその下にある誘電体層 12 が露出する。特に、上述  
した CMP 研磨組成物を使用して、金属化層の一部が  
まず除去されて図 2 に示すようにライナーフィルム 18  
が露出する。次に、図 3 に示すようにライナーフィルム  
18 が除去されて、誘電体層 12 が露出する。本発明によ  
れば、ライナーフィルム 18 は、上述した CMP 研磨ス  
ラリー、または異なるスラリーを使用することにより除  
去することができる。研磨工程における最適の除去量  
は、たとえば所望の全加工時間、研磨速度および凹み形  
成に対する金属化材料の感受性のようなファクターによ  
って予め決められることは当業者にとって明らかなこ  
とであろう。さらに、当業者によって理解されるように、  
キャリア回転、プレート回転、降下力、背力などのよう  
な研磨操作のある種の特性が除去速度に影響する。

【0022】金属化層 20 および溝および孔を充填する  
ライナーフィルム 18 の部分は、CMP 研磨工程において  
除去されないことが好ましい。換言すれば、本発明によ  
れば、凹み形成、または過研磨は、好ましくは殆ど生  
じないか、全く生じない。従って CMP 研磨工程の間に  
除去される金属化層 20 およびライナーフィルム 18 の  
量に関して、本題は半導体構造物 10 の溝および孔の中  
の金属化層およびライナーフィルムを包含しない。

【0023】図 3 に示すように、金属化層 20 およびラ  
イナーフィルム 18 の研磨は、ライナーフィルムが除去  
されて、誘電体層 12 が露出した後に停止されることが

好ましい。終点検出の方法、および装置は当業界において周知であり、本発明とともに通常の適当な任意の方法を使用することができる。たとえば、終点は金属化層 20 およびライナーフィルム 18 の平均厚さに基づく研磨時間、および該金属およびライナーフィルム研磨速度を評価することによって簡単に決定することができる。別法として、当業界で公知の通常の任意の終点監視システムを使用することができる。好ましくは、インサイチュの方法が使用される。インサイチュ終点検出方法としては、たとえば米国特許第 5,036,015 号に記載されているような摩擦変化を検出する方法、たとえば米国特許第 5,222,329 号および同第 5,240,552 号に記載されているような音響的方法、および例えば米国特許第 5,196,353 号および同第 5,643,050 号に記載されているような熱的方法がある。

【0024】研磨工程が一旦完了すると、露出された誘電体層 12 は、典型的には脱イオン水で洗浄され、パフ掛けされ、すなわち研磨または再平面化されて、CMP 工程中に誘電体表面の中に形成された引掻き、または埋没粒子のようなあらゆる欠陥が除去される。パフ工程は当業界で周知のものであり、適当な方法は当業者にとって明らかである。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の化学機械平面化（CMP）研磨組成物およびこれに対応する方法は、速い除去速度で金属層を研磨し、凹み形成および誘電体摩蝕が少ない金属層の良好な平面化を与えるために使用することができる。本発明の組成物、および方法は、典型的に凹み形成

の影響を受けやすい感受性のある銅を良好な平面化度で研磨するのに特に有用である。特にトリアゾールまたはトリアゾール誘導体とフェリシアン化物酸化剤を約 3～約 5 の pH で組み合わせることにより、本発明の CMP 研磨組成物が容易に制御することのできる方法で、銅のような金属層を高速で研磨して、良好な平面化を与えることが見出されたのである。したがって、本発明は良好な品質の集積回路が、従来の方法を比較してより速く製造されることを可能にする。

【0026】本発明の以上の記載、および添付図面を参照すれば、当業者はそれらからの変更および変形をすることができるであろう。これらの変更および変形は、本題の特許請求の範囲の精神および範囲内に含まれるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による予備成形された未研磨半導体構造物の断面図である。

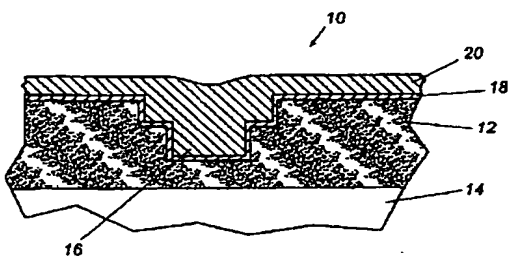
【図 2】本発明による CMP 研磨によってライナーフィルム上に重ねられている金属化層が除去された図 1 の半導体構造物の断面図である。

【図 3】本発明による CMP 研磨した後の半導体構造物の断面図である。

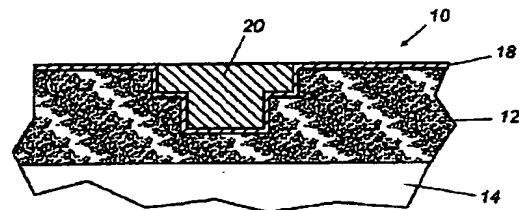
#### 【符号の説明】

- 10 半導体構造物
- 12 誘電体層
- 14 半導体基板
- 18 ライナーフィルム
- 20 金属化層

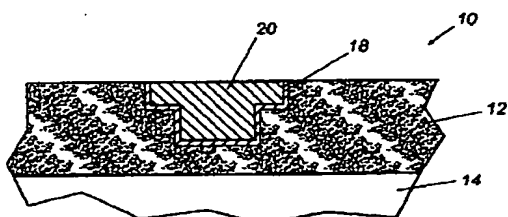
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 スダーンシュ ミスラ  
アメリカ合衆国 32837 フロリダ, オー  
ランド, ブライトモア サークル 5124

(72) 発明者 プラディップ クマール ロイ  
アメリカ合衆国 32819 フロリダ, オー  
ランド, ヒドゥン アイビー コート  
7706